

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-002108

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
B29C 55/02
// B29L 7:00

(21)Application number : 03-178891

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1991

(72)Inventor : TAKAHASHI SHINICHI
HANI TSUTOMU
OBARA TEIJI
NATSUUME YOSHIO

(54) PHASE PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the phase plate which is optically uniform and has excellent heat resistance and moisture resistance by providing a film formed by stretching and orienting a thermoplastic satd. norbornane resin sheet molded by a melting method as a double refractive layer.

CONSTITUTION: This phase plate has the film formed by stretching and orienting the thermoplastic satd. norbornane resin sheet formed by the melting method as the double refractive layer. The thermoplastic satd. norbornane resin to be used includes a resin formed by subjecting the ring opening (co)polymer of, for example, a norbornane monomer to polymer modification, such as maleic acid addition and cyclopentadiene addition, then adding hydrogen thereto, a resin formed by addition polymn. of the norbornane monomer, and a resin formed by addition copolymn. of the norbornane monomer and olefinic monomer, such as α -olefin. The polymn. method and hydrogen addition method may be executed by the conventional methods.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-2108

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30		7724-2K		
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
// B 2 9 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-178891

(22)出願日 平成3年(1991)6月25日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 高橋 信一

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 羽仁 勉

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 小原 禎二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 位相板

(57)【要約】

【目的】 複屈折性層の全面が光学的に均一であり、有機溶媒を含まず、かつ、温度や湿度などが変化しても光学的に均一な位相板を提供する。

【構成】 溶融法により成形した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを延伸配向して成るフィルムを複屈折性層として有する位相板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熔融法により成形した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを延伸配向してなるフィルムを複屈折層として有することを特徴とする位相板。

【請求項 2】 熔融法が Tダイを用いた熔融押し出し法であることを特徴とする請求項 1 記載の位相板。

【請求項 3】 複屈折性層が、延伸配向フィルムを 2 枚以上積層した多層構造を有する請求項 2 記載の位相板。

【請求項 4】 多層構造が、2 枚以上の延伸配向フィルムの光軸方向を同一方向に合わせたものである請求項 3 記載の位相板。

【請求項 5】 複屈折性層の少なくとも片面に、光等方性保護層が積層されている請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の位相板。

【請求項 6】 少なくとも一方の最外層に、感圧性接着剤層を介して剥離性シートが積層されている請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の液晶ディスプレイ用位相板。

【請求項 7】 偏光板を積層一体化してなる請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の液晶ディスプレイ用位相板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、位相板に関し、さらに詳しくは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂から成る延伸配向フィルムを複屈折性層に持つ光学的に均一な位相板に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイの高精細大面積化を達成するために、液晶分子のねじれ角を従来の 90 度より大きくした高マルチプレクス駆動ディスプレイが実用化されている。一般にスーパーツイストネマチックモード（STN 系モード）と呼ばれ、SBE モードや STN モードなどが知られている。この STN 系モードでは、電圧印加による急峻な分子配向変形と光学的な複屈折効果を組み合わせ、さらに優れた表示特性が得られるように、レターデーション（液晶の屈折率異方性とセルギャップの積 $= \Delta n \cdot d$ ）や偏光子の方位角の最適化を計っている。近年、STN モードにおいて、位相板を用いて複屈折効果により生じた透過光の位相差を補償する方式などにより、白黒表示が達成されるようになった。また、必要ならばカラーフィルターを附加してフルカラー化することもできる。

【0003】ところで、このような位相板は、偏光された光の成分の相対位相を変えるのに用いられる複屈折性の材料で作られた板であり、合成樹脂製の配向フィルムが複屈折性層として用いられている。位相板の構造としては、1 つの複屈折性層からなる単層構造、複屈折性が同一または異なる 2 層以上の複屈折層を積層した多層構造、保護層を有するものなどがある（例えば、特開平 2

-158701 号）。

【0004】例えば、液晶ディスプレイ用位相板は、鮮明な色彩と精細な画像を得るために、複屈折性層の全面が光学的に均一であるとともに、温度や湿度の変化によっても光学的特性が変化しないことが必要である。特に、自動車搭載用の液晶ディスプレイ・パネルに用いる場合には、過酷な条件での使用が予測されるため、少なくとも 60℃ 以上、好ましくは 80℃ 以上、より好ましくは 100℃ 以上の耐熱温度が要求される。

【0005】従来、このような位相板の合成樹脂材料として、フェノキシエーテル型架橋性樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、アリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種フィルム形成性樹脂が使用されてきた。

【0006】しかしながら、フェノキシエーテル型架橋性樹脂やエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、アリレート樹脂などは、均一な延伸が困難なうえ、耐湿性が不十分であり、0.1~0.2 重量% 程度の吸湿性を有するため、使用環境の湿度変化によりレターデーション安定性が低下する。また、ポリカーボネート樹脂やアリレート樹脂などは、耐熱性が高いため、延伸温度が高温であり、そのため延伸温度の制御が困難で、光学的に均一な位相板の製造が難しい。

【0007】溶液流延法により製造したシートを延伸配向したフィルムは、表面の平滑性に優れるが、生産性が悪く、また、溶媒が残留するため使用環境によっては用いることができないという問題があり、ポリカーボネート樹脂などでは Tダイを用いた押し出し成形法などが用いられている。しかし、100~200 μm の厚さのシートを成形する場合、成形中の収縮等により、全面での厚さムラが 6~8 μm 程度にしか制御できない。

【0008】さらに、これらの合成樹脂配向フィルムは、その光弾性係数が、通常、 $50 \sim 100 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ と大きいと、僅かな応力によりレターデーションが大きく変化するという問題がある。また、延伸前のシートに厚さムラが生じるが、そのまま延伸後のレターデーションのバラツキに反映する。

【0009】このように、従来公知の合成樹脂配向フィルムから成る位相板は、液晶ディスプレイ用として充分満足できるものではなく、その改善が求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、複屈折性層の全面が光学的に均一であり、かつ、温度や湿度などが変化しても光学的に均一な液晶ディスプレイ用位相板を提供することにある。

【0011】本発明者らは、前記従来技術の有する問題を克服するために鋭意研究した結果、熔融法で作製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のシートを延伸して得た配向フィルムが液晶ディスプレイ用位相板として優れた性質を有していることを見出し、その知見に基づ

いて本発明を完成するに到った。

【0012】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、溶融法で作製した熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを延伸配向して成るフィルムを複屈折性層として有することを特徴とする液晶ディスプレイ用位相板が提供される。

【0013】以下、本発明について詳述する。

【0014】(熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂)本発明で使用する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂としては、例えば、(1)ノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体を、必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なった後に、水素添加した樹脂、(2)ノルボルネン系モノマーを付加型重合させた樹脂、(3)ノルボルネン系モノマーとエチレンや α -オレフィンなどのオレフィン系モノマーと付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。重合方法および水素添加方法は、常法により行なうことができる。

【0015】ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等、これらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノ-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4,9:5,8-ジメタノ-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4,11:5,10:6,9-トリメタノ-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペ

ンタアントラセン；等が挙げられる。

【0016】本発明においては、本発明の目的を損わない範囲内において、開環重合可能な他のシクロオレフィン類を併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき反応性の二重結合を1個有する化合物が例示される。

【0017】本発明で使用する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、トルエン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC)法で測定した数平均分子量が通常25,000~100,000、好ましくは30,000~80,000、より好ましくは35,000~70,000の範囲のものである。数平均分子量が小さすぎると機械的強度が劣り、大きすぎると樹脂の合成時、シートの作製時や延伸加工時の操作性が悪くなる。

【0018】熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂がノルボルネン系モノマーの開環重合体を水素添加して得られるものである場合、水素添加率は、耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは、99%以上とする。

【0019】熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、透明性、耐熱性、耐湿性、耐薬品性等に優れている。特に、吸湿性は、通常0.05%以下、好ましくは0.01%以下のものを容易に得ることができる。また、その光弾性係数は、 $3 \sim 9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ と小さく、光学的に均一な配向フィルムの製造に好適な材料である。

【0020】本発明で用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂には、所望により、フェノール系やリン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線安定剤などの各種添加剤を添加してもよい。

【0021】(シート)本発明で用いる配向フィルムは、まず、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂をシートに成形し、該シートを延伸配向することにより作成される。

【0022】本発明においては、溶融成形法によりシートを成形する。溶融成形法としては、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの溶融押し出し法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。中でも、厚さムラが小さく、50~500 μm 程度の厚さに加工作しやすく、かつ、レターデーションの絶対値およびそのバラツキを小さくできるTダイを用いた溶融押し出し法が好ましい。

【0023】溶融成形法の条件は同程度のT_gを有するポリカーボネート樹脂に用いられる条件と同様である。例えば、Tダイを用いる溶融押し出し法では、樹脂温度240~300℃程度で、引き取りロールの温度を100~150℃程度の比較的高温として、樹脂を徐冷でき

る条件を選択することが好ましい。また、ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、ダイには滞留部が極力少なくなるような構造が必要であり、ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

【0024】また、これらのシートは必要に応じて表面を研磨することにより、更に表面精度を上げることができる。

【0025】延伸前のシートは厚さが50～500 μ m程度の厚さが必要であり、厚さムラは小さいほど好ましく、全面において $\pm 8\%$ 以内、好ましくは $\pm 6\%$ 以内、より好ましくは $\pm 4\%$ 以内である。また、レターデーションの絶対値が全面で50nm以下、好ましくは30nm以下、より好ましくは20nm以下である。シートの厚さムラが大きいと延伸配向フィルムのレターデーションのバラツキが大きくなる。

【0026】(延伸配向フィルム) 本発明で用いる延伸配向フィルムは、シートを一軸方向に延伸することにより得られる。延伸により分子が配向される。得られた延伸配向フィルムは、一定のレターデーションを持つ。なお、実質的な一軸延伸、例えば、分子の配向に影響のない範囲で延伸した後、分子を配向させるべく一軸方向に延伸する二軸延伸であってもよい。

【0027】延伸倍率は1.3～10倍、好ましくは1.5～8倍であり、この範囲で所定のレターデーションとなるようにすればよい。延伸倍率が低すぎるとレターデーションの絶対値が上らずに所定の値とならず、高すぎると破断することもある。

【0028】延伸は、通常、シートを構成する樹脂のT_g～T_g+50℃、好ましくはT_g～T_g+40℃の温度範囲で行なわれる。延伸温度が低すぎると破断し、高すぎると分子配向しないため、所望の位相板が得られない。

【0029】このようにして得たフィルムは、延伸により分子が配向されて、一定の大きさのレターデーションを持つ。位相板に用いるためには延伸配向フィルムは、波長550nmのレターデーションの絶対値が30～1000nm、好ましくは50～800nmのものであり、目的に応じてこの範囲内の所望のレターデーションを持たせるようにする。レターデーションは、延伸前のシートのレターデーションと延伸倍率、延伸温度、延伸配向フィルムの厚さにより制御することができる。延伸前のシートが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほどレターデーションの絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望のレターデーションの延伸配向フィルムを得ることができる。

【0030】レターデーションのバラツキは小さいほど好ましく、本発明の延伸配向フィルムは、波長550nmのレターデーションのバラツキが通常 ± 50 nm以内、好ましくは ± 30 nm以下、より好ましくは ± 20

nm以下の小さなものである。

【0031】レターデーションの面内でのバラツキや厚さムラは、それらの小さな延伸前のシートを用いるほか、延伸時にシートに応力が均等にかかるようにすることにより、小さくすることができる。そのためには、均一な温度分布下、好ましくは $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、さらに好ましくは $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内、特に好ましくは $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内に温度を制御した環境で延伸することが望ましい。

【0032】(用途) 本発明の位相板の用途としては、偏光顕微鏡の部品、液晶ディスプレイの部品等がある。

【0033】(液晶ディスプレイ用位相板) 液晶ディスプレイ用位相板の基本的な構造としては、(1) 上記延伸配向フィルムの単層の複屈折性層からなるもの、および(2) 複屈折性層が、上記延伸配向フィルムを2枚以上含む複数の複屈折性フィルムからなる多層構造を有しているものがある。多層構造を有する場合は、通常的光軸を描えて複屈折性フィルムを貼り合わせたもののほか、目的に応じて光軸が一定の角度になるように貼り合わせたものでもよい。例えば、異なるレターデーションを有する複数の延伸配向フィルムを光軸方向を同一方向に合わせて積層すると、レターデーションの加性性を利用して、多種のレターデーションを有する多層フィルムが得られる。積層枚数は2～6枚程度である。積層するのに用いる接着剤には、エマルジョン型接着剤、ポリマー溶液型接着剤、含溶剤または非溶剤の二液反応型接着剤、紫外線硬化型接着剤、熱硬化型接着剤、ホットメルト接着剤等がある。

【0034】本発明の液晶ディスプレイ用位相板の他の構造としては、(3) 複屈折性層の少なくとも片面に光等方性保護層(例えば、光等方性ポリカーボネートフィルムなど)が積層された構造を有するもの、(4) 複屈折性層または光等方性保護層の少なくとも一方の面上に、感圧性接着剤層(例えば、アクリル系感圧性接着剤層など)を介して剥離性シートを積層した貼着型のもの(剥離性シートを剥すことにより、液晶セルなどに容易に貼着することができる)、あるいは(5) 位相板が偏光板と積層一体化して偏光板付き位相板となっているもの、などを挙げることができる。

【0035】熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂から成る複屈折性の延伸配向フィルムは、温度変化に強いのみでなく、耐湿性、耐水性に優れている。従来の液晶ディスプレイでは、駆動用液晶セルの保護のため、必要に応じて耐湿性、耐水性を有する樹脂から成る保護層を設けることがあったが、本発明の液晶ディスプレイ用位相板を用いると、そのような保護層の少なくとも1層を設けなくとも十分な耐湿性、耐水性が得られ、構造を簡略化することもできる。

【0036】

【実施例】以下に参考例、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、こ

これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の例において、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0037】以下の例において、物性の測定方法は次のとおりである。

(1) 数平均分子量は、トルエンを溶媒とするGPC法により測定した。

(2) 水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(3) ガラス転移温度(T_g)は、延伸前シートの一部を試料として用いDSC法により測定した。

(4) レターデーションは、波長550nmのベレク・コンペンセーターにより測定した。

(5) シートおよびフィルムの厚さは、ダイヤル式厚さゲージにより測定した。

(6) 光線透過率は、分光光度計により、波長400～700nmの範囲について波長を連続的に変化させて測定し、最小の透過率をその延伸前シートまたは延伸配向フィルムの光線透過率とした。

【0038】[比較例1] ポリカーボネート樹脂(GE社製、商品名レキサン131-111)を40mmのフルフライト型スクリューを有する単軸押出機を用いて、幅300mmのTダイから、溶融押し出しし、直径300mmの3本構成の冷却ロールで巻き取ることににより、シートを作製した。この際のダイ部での樹脂温度は285℃、冷却ロールの温度は、第1、第2、第3ロールの順に120℃、120℃、100℃であった。

【0039】両端は厚さが不均一となるため、幅20mmの部分は切り落として、 T_g 141℃、平均厚さ120 μm 、厚さムラ $\pm 8\mu\text{m}$ 、レターデーションが平均で15nm、その面内でのバラツキは $\pm 20\text{nm}$ の延伸前のシートを得た。

【0040】得られた延伸前シートを155 $\pm 3^\circ\text{C}$ に制御し、1.5倍の延伸倍率で一軸方向に延伸し、延伸フィルムを得た。平均厚さは80 μm 、厚さムラは $\pm 6\mu\text{m}$ 、レターデーションが平均で550nm、その面内でのバラツキは $\pm 90\text{nm}$ であった。

【0041】この延伸フィルムを80℃で2時間保持した後、室温まで降温して測定したところ、レターデーションの絶対値は、平均で540nmであり、80℃に保持する以前と比較して変化率は2%であった。

【0042】[参考例1] 6-メチル-1, 4, 5, 8

-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(以下、MTDと略記)に、重合触媒としてトリエチルアルミニウムの15%シクロヘキサン溶液10部、トリエチルアミン5部、および四塩化チタンの20%シクロヘキサン溶液10部を添加して、シクロヘキサン中で開環重合し、得られた開環重合体をニッケル触媒で水素添加してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をイソプロピルアルコール中で凝固させ、乾燥し、粉末状の樹脂を得た。この樹脂の数平均分子量は40,000、水素添加率は99.8%以上、 T_g は142℃であった。

【0043】[実施例1] 参考例1の粉末状の樹脂を250℃で溶融し、ペレット化を行った。このペレットを用いて、比較例1と同様にシートを作製した。この際のダイ部での樹脂温度は275℃、冷却ロールの温度は、第1、第2、第3ロールの順で120℃、120℃、100℃であった。

【0044】この延伸前シートの両端は厚さが不均一となるため、幅20mmの部分は切り落とし、表面を目視および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、キズなどは観察されなかった。 T_g は139℃、平均厚さは150 μm で厚さムラは $\pm 4\mu\text{m}$ 以下、光線透過率は90.5%、レターデーションは平均で22nm、その面内でのバラツキは $\pm 10\text{nm}$ であった。

【0045】この延伸前のシートを140 $\pm 2^\circ\text{C}$ に制御し、2.5倍の延伸倍率で一軸方向に延伸し、延伸配向フィルムを得た。

【0046】延伸配向フィルムの平均厚さは55 μm 、厚さムラは $\pm 1.5\mu\text{m}$ 、レターデーションは平均で580nm、その面内でのバラツキは $\pm 20\text{nm}$ であった。

【0047】この延伸配向フィルムを80℃で2時間保持した後、室温まで降温し、レターデーションを測定したところ、平均で575nmであり、80℃に保持する以前と比較して変化率は1%であった。したがって、この延伸配向フィルムは、ポリカーボネート製のものと比較すると、温度変化に対するレターデーション安定性に優れ、レターデーションの面内でのバラツキが小さかった。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、光学的に均一であり、耐熱性、耐湿性に優れた位相板が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 夏梅 伊男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社研究開発センター内